CANMET

RAPPORT 84-6F

Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie

Canada Centre for Mineral and Energy Technology

KC-1a: MINERAI DE RÉFÉRENCE

MICROMEDIA

H.F. STEGER ET W.S. BOWMAN

25 pp

PROGRAMME DE RECHERCHE SUR LES MINÉRAUX
LABORATOIRES DES SCIENCES MINÉRALES

JUILLET 1984

Énergie, Mines et Ressources Canada

Energy, Mines and Resources Canada

Canada

©Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1985

En vente au Canada par l'entremise de nos

agents libraires agréés
et autres librairies

ou par la poste au:

Centre d'édition du gouvernement du Canada
Approvisionnements et Services Canada
Ottawa, Canada, K1A 0S9

N° de catalogue M38-13/84-6F
ISBN 0-660-91441-7

Canada: 2,75$
à l'étranger: 3,30$ (Can.)

Prix sujet à changement sans préavis
Available in English

KC-1a: MINERAI DE RÉFÉRENCE

par

H.F. Steger* et W.S. Bowman**

RÉSUMÉ

Un échantillon de 276 kg de minerai de métaux communs provenant de Timmins en Ontario a été préparé comme matériau de référence de composition pour remplacer le minerai certifié analogue, KC-1, dont le stock était épuisé. Le KC-1a a été broyé à une granulométrie de moins 74 µm et mélangé en lot de minerai. Approximativement une moitié de ce minerai a été embouteillée en unités de 200 g et soumise à des essais d'homogénéité quant au zinc et à l'argent par des méthodes chimiques. Le reste du matériau est entreposé en vrac et soumis à une purge périodique à l'azote.

En vertu d'un programme analytique de "libre choix", 19 laboratoires ont soumis les résultats pour un ou plusieurs des éléments suivants: zinc, plomb, cuivre, étain et argent dans une bouteille du KC-1a. Suite à l'analyse statistique des données, les valeurs recommandées suivantes ont été assignées: Zn, 34,65%; Pb, 2,24%; Cu, 0,63%; Sn, 0,61%; et Ag, 0,167%.

---

*Chercheur scientifique et **Technologue, Laboratoires des sciences minérales, CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada, Ottawa, K1A 0G1.

Nota: D'autres membres du personnel des Laboratoires des sciences minérales ont également apporté une grande contribution à ce projet.

KC-1a: A CERTIFIED REFERENCE ORE

by

H.F. Steger* and W.S. Bowman**

SYNOPSIS

A 276 kg sample of a base metal ore from Timmins, Ontario, has been prepared as a compositional reference material to replace the similar certified ore, KC-1, the stock of which has been exhausted. KC-1a was ground to minus 74 µm and mixed in one lot. Approximately one half of this ore was bottled in 200 g units and tested for homogeneity with respect to its zinc and silver contents by chemical methods. The remaining material is being stored in bulk under periodic purging with nitrogen gas.

In a "free choice" analytical program, 19 laboratories contributed results for one or more of zinc, lead, copper, tin and silver in one bottle of KC-1a. Based on a statistical analysis of the data, the following recommended values were assigned: Zn, 34.65%; Pb, 2.24%; Cu, 0.63%; Sn, 0.61%; and Ag, 0.167%.

---

*Research Scientist and **Technologist, Mineral Sciences Laboratories, CANMET, Energy, Mines and Resources Canada, Ottawa, K1A 0G1.

Note: Major contributions were also made by other staff members of the Mineral Sciences Laboratories.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
RÉSUMÉ	1
SYNOPSIS	ii
INTRODUCTION	1
MINERAI ET PRÉPARATION	1
PROGRAMME DE CERTIFICATION INTER-LABORATOIRES	2
TRAITEMENT STATISTIQUE DES RÉSULTATS ANALYTIQUES	8
Détection des aberrances	8
Estimation des valeurs consensuelles et des limites de confiance à 95 %	8
Critère pour la certification	9
DISCUSSION	9
MÉTHODE DE VÉRIFICATION D'UNE MÉTHODE ANALYTIQUE POUR KC-1a	11
RÉFÉRENCES	12
ANNEXE A - CONFIRMATION DE L'HOMOGÉNÉITÉ	13
ANNEXE B - LABORATOIRES PARTICIPANTS	17

TABLEAUX

N°		
1.	Composition minéralogique approximative	1
2.	Composition chimique approximative	1
3.	Analyse granulométrique (grille humide)	2
4.	Valeurs et paramètres statistiques proposés (aberrances exclues)	2
5a.	Sommaire de la méthode analytique pour le zinc (aberrances exclues)	3
5b.	Sommaire de la méthode analytique pour le plomb (aberrances exclues)	4
5c.	Sommaire de la méthode analytique pour le cuivre (aberrances exclues)	4
5d.	Sommaire de la méthode analytique pour l'étain (aberrances exclues)	5
5e.	Sommaire de la méthode analytique pour l'argent (aberrances exclues)	5
6a.	Résultats analytiques, écarts types et moyennes de laboratoire pour le zinc	6
6b.	Résultats analytiques, écarts types et moyennes de laboratoire pour le plomb	6
6c.	Résultats analytiques, écarts types et moyennes de laboratoire pour le cuivre	7
6d.	Résultats analytiques, écarts types et moyennes de laboratoire pour l'étain	7

TABLEAUX (suite)

N°		Page
6e.	Résultats analytiques, écarts types et moyennes de laboratoire pour l'argent	8
7.	Valeurs de σ_B/σ_A et de RP pour KC-1a	9
8.	Valeurs moyennes après caractérisation du consensus	10
A9.	Confirmation de l'homogénéité de KC-1A pour le zinc	15
A10.	Confirmation de l'homogénéité de KC-1A pour l'argent	16

FIGURES

1a.	Histogramme pour le zinc	10
1b.	Histogramme pour le plomb	11
1c.	Histogramme pour le cuivre	11
1d.	Histogramme pour l'étain	11
1e.	Histogramme pour l'argent	11

INTRODUCTION

La préparation, l'analyse et la certification du minerai de référence KC-1a représente un autre apport du PCMR, Projet canadien de matériaux de référence, programme qui vise à fournir aux laboratoires analytiques oeuvrant dans les secteurs des mines, de la métallurgie et des sciences de la terre, des minerais de référence composés, ainsi que des concentrés et des produits apparentés, représentatifs des gisements canadiens et qu'il est généralement impossible d'obtenir à partir d'autres sources. De plus, il est possible de se procurer un catalogue présentant d'autres matériaux de référence certifiés en s'adressant à CANMET, Énergie, Mines et Ressources, Ottawa, Canada (1).

Le KC-1a doit remplacer KC-1, dont le stock était épuisé (2,3). Le KC-1, qui a été certifié en 1974 pour le zinc, le plomb, le cuivre, l'étain et l'argent, constituait un matériau de référence très utile en raison du grand nombre de ses éléments certifiés et de sa complexité minéralogique.

Un programme inter-laboratoires fut mis en marche dans 19 laboratoires du commerce, de l'industrie et du secteur public, chacun choisissant sa propre méthode analytique, en vue de l'obtention de résultats pour 5 éléments. Les résultats devraient donc être représentatifs du niveau actuel des connaissances pratiques dans le domaine de l'analyse de ces éléments.

MINERAI ET PRÉPARATION

Le matériau brut pour le KC-1a fut ramassé à la main par D. Scott de la Kidd Creek Mines Ltd., qui en a fait don au PCMR en août 1983. Petruk et Owens (4) ont décrit en détail les caractéristiques minéralogiques du gisement de Kidd Creek. En bref, le minerai provient d'une structure massive de sphalérite-pyrite contenant de l'argent natif et de la galène.

En septembre 1983, le matériau brut fut broyé à sec de façon à passer au crible de 74 µm. Le minerai à l'état de poudre, d'un poids de 276 kg, fut ensuite brassé pendant 14 h dans un mélangeur conique d'une capacité de 570 L. Environ la moitié du matériau ainsi mélangé fut embouteillé en unités de 200 g, scellées thermiquement dans des poches de polyester-clinquant d'aluminium-polyéthylène pour empêcher toute oxydation pendant le stockage à CANMET. Le reste du matériau est gardé en vrac et purgé à intervalles réguliers avec de l'azote.

L'analyse pour le zinc et l'argent, de 15 bouteilles de KC-1a, choisies au hasard, a montré que le produit était assez homogène pour être utilisé comme matériau de référence. L'annexe A présente les résultats de l'évaluation de l'homogénéité du KC-1a.

Le tableau 1 donne approximativement la composition minéralogique pour les principaux constituants du KC-1a. Sidérite, pyrrhotite, tétraédrite + stéphanite, feldspath et chlorite sont également présents en quantités plus faibles.

Tableau 1 - Composition minéralogique approximative

Minéral	Masse %
Sphalérite	51,7
Quartz	21,4
Pyrite	17,1
Galène	2,6
Chalcopyrite	1,8
Cassitérite	0,8
Argent	0,16
Carbone	0,02

Tableau 2 - Composition chimique approximative

Élément	Masse %[a]
Zn	34,7
S	27,5
Fe	10,9
Si	10,4
Pb	2,3
Cu	0,6
Sn	0,6
Ag	0,16
C (total)	0,02
Al	0,10
Mn	0,01
H_2O (105°C)	0,09

[a]Moyenne de deux analyses au moins.

Tableau 3 - Analyse granulométrique (grille humide)

Taille de la fraction (µm)	Poids %
-104 + 74	0,0
-74 + 46	11,8
-46 + 37	11,6
-37	76,6

Les tableaux 2 et 3 présentent la composition chimique et la granulométrie des particules.

PROGRAMME DE CERTIFICATION INTER-LABORATOIRES

L'annexe B donne la liste des laboratoires qui ont participé au programme de certification. Chacun s'est vu assigner un numéro de code qui n'a rien à voir avec l'ordre alphabétique. Les résultats de CANMET n'ont fait l'objet d'aucune restriction.

Chaque laboratoire devait fournir cinq résultats pour le zinc, le plomb, le cuivre, l'étain et l'argent d'une seule bouteille de KC-1a, en choisissant sa propre méthode d'analyse et en présentant les résultats "tels quels". Certains laboratoires ne se conformèrent cependant pas à l'exigence de cinq résultats pour un élément, ou encore ont fourni des résultats pour plus que cinq éléments. Lorsqu'un laboratoire présentait des résultats pour un élément, obtenus par plus d'une méthode analytique, chaque série de résultats fut considérée comme étant indépendante du point de vue statistique.

Le tableau 4 présente les valeurs proposées pour le KC-1a. Les tableaux 5a à 6e donnent les renseignements méthodologiques et analytiques.

TRAITEMENT STATISTIQUE DES RÉSULTATS ANALYTIQUES

DÉTECTION DES ABERRANCES

Toute série de résultats, manifestement suspecte pour des raisons méthodologiques, fut rejetée. De plus, les séries de résultats dont les valeurs moyennes différaient de plus du double de l'écart type global par rapport à la valeur moyenne calculée initialement, ne furent pas utilisées dans les calculs ultérieurs pour éviter que les statistiques ne soient faussées. Les tableaux 6a à 6e présentent les résultats ainsi rejetés.

Tableau 4 - Valeurs et paramètres statistiques proposés (aberrances exclues)

Élément	Nombre de laboratoires	Nombre de groupes de résultats	Nombre de résultats	Moyenne générale	95% CL Min.	95% CL Max.	σ_A*
				Poids %			
Zn	15	20	100	34,65	34,51	34,80	0,16
Pb	18	22	110	2,24	2,21	2,27	0,02
Cu	18	23	114	0,629	0,614	0,644	0,006
Sn	16	18	90	0,61	0,59	0,63	0,01
Ag	18	24	120	0,167	0,165	0,169	0,002

Tableau 5a - Sommaire de la méthode analytique pour le zinc (aberrances exclues)

Méthode	Décomposition, séparation, etc.	Lab. n°	n	$\bar{x}$ (poids %)
Spectrométrie d'absorption atomique	Un ou plusieurs HCl + HNO_3 + HF + $HClO_4$ + H_2SO_4	9, 14, 16a, 17b	20	34,33
Titrimétrie	Un ou plusieurs HCl + HNO_3 + HF + $HClO_4$ + Br_2; Zn séparé par extraction dans MIBK sous forme de thiocyanate; séparé et titré avec EDTA	CANMET, 6a, 15, 16b	20	34,79
	Un ou plusieurs HCl + HNO_3 + HF + $HClO_4$; R_2O_3 séparé par précipitation; Zn titré avec EDTA	1a, 1b, 2, 8, 10	25	34,50
	Un ou plusieurs HCl + HNO_3 + HF + H_2SO_4; R_2O_3 séparé par précipitation; Zn titré avec le ferrocyanure	4, 13	10	34,85
ICP-AES*	Un ou plusieurs HCl + HNO_3 + HF + $HClO_4$	18b	5	35,17
	Fusion Na_2O_2; absorbé dans HCl dilué	6b	5	34,82
Xrf**	Fusion $K_2S_2O_7$; broyé et transformé en pastilles	5	5	34,81
	Aucun détail	17a	5	34,31
Polarographie	$HClO_4$	18a	5	35,28

*Couple plasma induit - spectroscopie à effet Auger

**Fluorescence de rayons X

Tableau 5b - Sommaire de la méthode analytique pour le plomb (aberrances exclues)

Méthode	Décomposition, séparation, etc.	Lab. n°	n	$\bar{x}$ (poids %)
Spectrométrie d'absorption atomique	Un ou plusieurs HCl + HNO_3 + HF + $HClO_4$	1, 2, 3, 4, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 18a	70	2,25
	HCl + HNO_3 + HF + $HClO_4$; Sn, As volatilisés avec Br_2; Pb séparé par co-précipitation sous forme d'oxyde hydraté; dissous dans HNO_3	CANMET (a)	5	2,25
	HCl + HNO_3 + HF + $HClO_4$; Sn, As volatilisés avec Br_2	CANMET (b)	5	2,28
	Fusion Na_2O_2; dissolution dans HCl + HNO_3	6c	5	2,14
ICP-AES	Un ou plusieurs HCl + HNO_3 + HF + $HClO_4$	7, 18b	10	2,19
	Fusion Na_2O_2; dissolution dans HCl	6b	5	2,14
Titrimétrie	Décomposition par acide; Pb précipité sous forme de CrO_4^{2-}; dissolution et titrage avec $Na_2S_2O_3$	6a	5	2,28
Xrf	Fusion $K_2S_2O_7$; broyage et transformation en pastilles	5	5	2,31

Tableau 5c - Sommaire de la méthode analytique pour le cuivre (aberrances exclues)

Méthode	Décomposition, séparation, etc.	Lab. n°	n	$\bar{x}$ (poids %)
Spectrométrie d'absorption atomique	Un ou plusieurs HCl + HNO_3 + HF + $HClO_4$	1, 2a 3, 4, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18b	69	0,626
	HCl + HNO_3 + HF + $HClO_4$; Sn, As volatilisés avec Br_2	CANMET	5	0,630
	Fusion Na_2O_2; dissolution dans HCl + HNO_3	6c	5	0,606
ICP-AES	Un ou plusieurs HCl + HNO_3 + HF + $HClO_4$	7, 18c	10	0,635
	Fusion Na_2O_2; dissolution dans HCl	6b	5	0,588
Titrimétrie	Méthode classique et longue à l'iodure	2b	5	0,652
Colorimétrie	Décomposition à l'acide; réaction de Cu avec la cuproïne	6a	5	0,608
Xrf	Fusion $K_2S_2O_7$; broyage et transformation en pastilles	5	5	0,641
Polarographie	$HClO_4$	18a	5	0,702

Tableau 5d - Sommaire de la méthode analytique pour l'étain (aberrances exclues)

Méthode	Décomposition, séparation, etc.	Lab. n°	n	$\bar{x}$ (poids %)
Spectrométrie d'absorption atomique	Fusion Na_2O_2 ou Na_2O_2 + Na_2CO_3	2, 4, 11, 13, 15, 16, 17	35	0,602
	Fusion Na_2O_2; Si chassé avec HF; Sn séparé sous forme d'iodure par extraction au toluène; purification avec H_2SO_4 + HCl	CANMET	5	0,599
	Fusion $Li_2B_4O_7$; dissolution dans HNO_3	8	5	0,676
	Grillage; fusion NaOH; dissolution dans HCl; génération de SnH_4 dans un tube de quartz	9	5	0,638
ICP-AES	Fusion Na_2O_2 ou Na_2O_2 + NaOH ou Na_2O_2 + Na_2CO_3; dissolution dans HCl	6b, 7, 18a	15	0,570
Xrf	Échantillon:sable 2:1 + liant; transformation en pastilles	5	5	0,669
	Aucun détail	10, 12	10	0,665
Titrimétrie	Fusion Na_2O_2 + NaOH ou Na_2O_2 + Na_2CO_3; réduction avec Pb, titrage avec l'iodate	6a, 18b	10	0,577

Tableau 5e - Sommaire de la méthode analytique pour l'argent (aberrances exclues)

Méthode	Décomposition, séparation, etc.	Lab. n°	n	$\bar{x}$ (poids %)
Essai à température élevée-gravimétrie	Essais à température élevée - extraction de capsule de plomb; coupellation; pesée de grain	1a, 1b, 2, 3, 4, 5b, 13, 15b, 17, 18c	50	0,165
Spectrométrie d'absorption atomique	Un ou plusieurs HCl + HNO_3 + $HClO_4$ + HF + H_2SO_4 + Br_2; évaporation à sec; dissolution dans HCl + HNO_3 ou l'un des deux	CANMET 8, 9, 10, 11, 14, 15a, 16, 18a, 18b	50	0,169
	Fusion Na_2O_2; dissolution dans HCl + HNO_3	6b	5	0,164
ICP-AES	Un ou plusieurs HCl + HNO_3 + HF + $HClO_4$	7	5	0,168
	Fusion Na_2O_2; dissolution dans HCl	6a	5	0,155
Xrf	Poudre	5a	5	0,174

Tableau 6a - Résultats analytiques, écarts types et moyennes de laboratoire pour le zinc

ZINC

						Moyenne	É.-T.
LAB- 1 (TITR)	34.59	34.51	34.60	34.56	34.58	34.5680	.0356
LAB- 1 (TITR)	34.50	34.52	34.52	34.47	34.46	34.4940	.0279
LAB- 2 (TITR)	34.54	34.49	34.59	34.54	34.64	34.5600	.0570
LAB- 3 (AA)	35.90	35.70	35.80	35.70	35.80	35.7800	.0837
LAB- 4 (TITR)	34.60	34.70	34.60	34.70	34.80	34.6800	.0837
LAB- 5 (XRF)	34.81	34.87	34.80	34.83	34.75	34.8120	.0438
LAB- 6 (TITR)	34.85	34.93	34.93	34.85	35.08	34.9280	.0939
LAB- 6 (ICP)	34.65	34.81	34.96	34.92	34.77	34.8220	.1236
LAB- 7 (ICP)	33.30	33.10	32.70	34.00	32.50	33.1200	.5848
LAB- 8 (TITR)	34.50	34.19	34.21	34.37	34.50	34.3540	.1504
LAB- 9 (AA)	33.9	33.9	34.4	33.9	34.2	34.0600	.2302
LAB-10 (TITR)	34.59	34.54	34.52	34.52	34.51	34.5360	.0321
LAB-12 (AA)	32.0	32.2	32.1	31.8	31.9	32.0000	.1581
LAB-13 (TITR)	34.97	35.07	34.97	35.07	34.97	35.0100	.0548
LAB-14 (AA)	34.7	34.9	34.3	35.3	33.3	34.5000	.7616
LAB-15 (TITR)	34.92	34.91	34.94	34.94	34.94	34.9300	.0141
LAB-16 (AA)	33.84	34.37	34.68	34.54	34.11	34.3080	.3370
LAB-16 (TITR)	34.77	34.71	34.84	34.66	34.77	34.7500	.0682
LAB-17 (XRF)	34.17	34.17	34.32	34.45	34.44	34.3100	.1377
LAB-17 (AA)	34.64	34.58	34.43	34.29	34.31	34.4500	.1570
LAB-18 (POLAR)	35.42	35.22	35.25	35.08	35.41	35.2760	.1422
LAB-18 (ICP)	35.59	34.58	35.00	34.86	35.81	35.1680	.5146
CANMET (TITR)	34.52	34.48	34.62	34.54	34.62	34.5560	.0623

Tableau 6b - Résultats analytiques, écarts types et moyennes de laboratoire pour le plomb

PLOMB

						Moyenne	É.-T.
LAB- 1 (AA)	2.28	2.30	2.26	2.28	2.28	2.2800	.0141
LAB- 2 (AA)	2.21	2.21	2.21	2.21	2.21	2.2100	.0000
LAB- 3 (AA)	2.26	2.27	2.26	2.25	2.27	2.2620	.0084
LAB- 4 (AA)	2.40	2.37	2.40	2.38	2.40	2.3900	.0141
LAB- 5 (XRF)	2.284	2.362	2.336	2.301	2.291	2.3148	.0331
LAB- 6 (TITR)	2.26	2.28	2.31	2.26	2.29	2.2800	.0212
LAB- 6 (ICP)	2.12	2.17	2.15	2.14	2.12	2.1400	.0212
LAB- 6 (AA)	2.13	2.13	2.15	2.16	2.12	2.1380	.0164
LAB- 7 (ICP)	2.12	2.09	2.18	2.08	2.08	2.1100	.0424
LAB- 8 (AA)	2.18	2.21	2.21	2.21	2.25	2.2120	.0249
LAB- 9 (AA)	2.22	2.26	2.20	2.26	2.22	2.2320	.0269
LAB-10 (AA)	2.272	2.272	2.285	2.285	2.262	2.2752	.0098
LAB-11 (AA)	2.27	2.28	2.28	2.28	2.26	2.2740	.0089
LAB-12 (AA)	2.20	2.10	2.20	2.20	2.20	2.1800	.0447
LAB-13 (AA)	2.27	2.26	2.28	2.26	2.25	2.2640	.0114
LAB-14 (AA)	2.15	2.15	2.17	2.20	2.20	2.1740	.0251
LAB-15 (AA)	2.23	2.24	2.25	2.24	2.23	2.2380	.0084
LAB-16 (AA)	2.21	2.19	2.20	2.19	2.18	2.1940	.0114
LAB-17 (AA)	2.41	2.40	2.39	2.41	2.40	2.4020	.0084
LAB-18 (AA)	2.28	2.30	2.30	2.28	2.28	2.2880	.0110
LAB-18 (ICP)	2.29	2.22	2.21	2.27	2.36	2.2700	.0604
CANMET (AA)	2.256	2.262	2.234	2.250	2.244	2.2492	.0108
CANMET (AA)	2.279	2.303	2.269	2.254	2.275	2.2760	.0178

Tableau 6c - Résultats analytiques, écarts types et moyennes de laboratoire pour le cuivre

CUIVRE

						Moyenne	É.-T.
LAB- 1 (AA)	0.58	0.56	0.57	0.56	0.58	.5700	.0100
LAB- 2 (AA)	0.65	0.65	0.65	0.66	0.66	.6540	.0055
LAB- 2 (TITR)	0.64	0.64	0.64	0.67	0.67	.6520	.0164
LAB- 3 (AA)	0.65	0.65	0.64	0.64	0.65	.6460	.0055
LAB- 4 (AA)	0.640	0.630	0.630	0.630	0.640	.6340	.0055
LAB- 5 (XRF)	0.642	0.625	0.660	0.632	0.645	.6408	.0134
LAB- 6 (COLOR)	0.61	0.61	0.60	0.61	0.61	.6080	.0045
LAB- 6 (ICP)	0.586	0.588	0.588	0.591	0.587	.5880	.0019
LAB- 6 (AA)	0.607	0.608	0.61	0.606	0.601	.6064	.0034
LAB- 7 (ICP)	0.598	0.602	0.598	0.588	0.586	.5944	.0070
LAB- 8 (AA)	0.634	0.638	0.641	0.642	0.640	.6390	.0032
LAB- 9 (AA)	0.6257	0.6257	0.6231	0.6231	0.6205	.6236	.0022
LAB-10 (AA)	0.650	0.650	0.650	0.650	0.647	.6494	.0013
LAB-11 (AA)	0.623	0.622	0.630	0.632	0.622	.6258	.0048
LAB-12 (AA)	0.60	0.59	0.58	0.58	0.58	.5860	.0089
LAB-13 (AA)	0.56	0.58	0.57	0.58	0.59	.5760	.0114
LAB-14 (AA)	0.51	0.48	0.48	0.47	0.48	.4840	.0152
LAB-15 (AA)	0.630	0.630	0.620	0.630	0.620	.6260	.0055
LAB-16 (AA)	0.607	0.615	0.613	0.615	0.609	.6118	.0036
LAB-17 (AA)	0.642	0.642	0.640	0.643	0.642	.6418	.0011
LAB-18 (POLAR)	0.71	0.70	0.70	0.69	0.71	.7020	.0084
LAB-18 (AA)	0.70	0.70	0.74	0.69	0.69	.7040	.0207
LAB-18 (ICP)	0.68	0.67	0.66	0.68	0.69	.6760	.0114
CANMET (AA)	0.629	0.634	0.630	0.629	0.629	.6302	.0022

Tableau 6d - Résultats analytiques, écarts types et moyennes de laboratoire pour l'étain

ÉTAIN

						Moyenne	É.-T.
LAB- 1 (XRF)	0.81	0.83	0.82	0.81	0.81	.8160	.0089
LAB- 2 (AA)	0.60	0.61	0.61	0.60	0.60	.6040	.0055
LAB- 4 (AA)	0.596	0.606	0.603	0.606	0.601	.6024	.0042
LAB- 5 (XRF)	0.676	0.656	0.680	0.676	0.656	.6688	.0118
LAB- 6 (TITR)	0.60	0.61	0.60	0.59	0.60	.6000	.0071
LAB- 6 (ICP)	0.584	0.586	0.588	0.584	0.581	.5846	.0026
LAB- 7 (ICP)	0.554	0.562	0.568	0.564	0.580	.5656	.0095
LAB- 8 (AA)	0.648	0.646	0.678	0.683	0.724	.6758	.0318
LAB- 9 (AA)	0.66	0.62	0.65	0.63	0.63	.6380	.0164
LAB-10 (XRF)	0.66	0.66	0.66	0.67	0.65	.6600	.0071
LAB-11 (AA)	0.57	0.56	0.60	0.58	0.57	.5760	.0152
LAB-12 (XRF)	0.68	0.66	0.66	0.67	0.68	.6700	.0100
LAB-13 (AA)	0.60	0.59	0.60	0.59	0.60	.5960	.0055
LAB-14 (TITR)	0.80	0.89	0.82	0.86	0.83	.8400	.0354
LAB-15 (AA)	0.598	0.608	0.599	0.600	0.600	.6010	.0040
LAB-16 (AA)	0.623	0.628	0.627	0.643	0.622	.6286	.0084
LAB-17 (AA)	0.609	0.610	0.604	0.612	0.609	.6088	.0029
LAB-18 (ICP)	0.57	0.54	0.525	0.59	0.58	.5610	.0275
LAB-18 (TITR)	0.53	0.55	0.51	0.57	0.61	.5540	.0385
CANMET (AA)	0.597	0.600	0.599	0.604	0.597	.5994	.0029

Tableau 6e - Résultats analytiques, écarts types et moyennes de laboratoire pour l'argent

ARGENT

						Moyenne	É.-T.
LAB- 1 (FA-G)	0.165	0.165	0.165	0.165	0.165	.1650	.0000
LAB- 1 (FA-G)	0.158	0.156	0.162	0.153	0.157	.1572	.0033
LAB- 2 (FA-G)	0.167	0.168	0.167	0.167	0.169	.1676	.0009
LAB- 3 (FA-G)	0.156	0.156	0.155	0.159	0.158	.1568	.0016
LAB- 4 (FA-G)	0.168	0.172	0.171	0.169	0.167	.1694	.0021
LAB- 5 (XRF)	0.176	0.173	0.175	0.173	0.174	.1742	.0013
LAB- 5 (FA-G)	0.170	0.169	0.171	0.171	0.168	.1698	.0013
LAB- 6 (ICP)	0.155	0.157	0.154	0.155	0.156	.1554	.0011
LAB- 6 (AA)	0.168	0.164	0.158	0.166	0.166	.1644	.0038
LAB- 7 (ICP)	0.173	0.168	0.170	0.163	0.166	.1680	.0038
LAB- 8 (AA)	0.159	0.152	0.157	0.159	0.163	.1580	.0040
LAB- 9 (AA)	0.161	0.166	0.168	0.169	0.166	.1660	.0031
LAB-10 (AA)	0.170	0.171	0.170	0.172	0.171	.1708	.0008
LAB-11 (AA)	0.180	0.178	0.177	0.178	0.178	.1782	.0011
LAB-12 (AA)	0.18	0.18	0.19	0.19	0.18	.1840	.0055
LAB-13 (FA-G)	0.165	0.165	0.166	0.166	0.166	.1656	.0005
LAB-14 (AA)	0.180	0.177	0.177	0.177	0.175	.1772	.0018
LAB-15 (AA)	0.1640	0.1639	0.1659	0.1680	0.1640	.1652	.0018
LAB-15 (FA-G)	0.16578	0.16550	0.16537	0.16749	0.16557	.1659	.0009
LAB-16 (AA)	0.169	0.169	0.171	0.171	0.168	.1696	.0013
LAB-17 (FA-G)	0.169	0.170	0.168	0.168	0.169	.1688	.0008
LAB-18 (AA)	0.1707	0.1699	0.1728	0.1708	0.1699	.1708	.0012
LAB-18 (AA)	0.1695	0.1696	0.1692	0.1687	0.1687	.1691	.0004
LAB-18 (FA-G)	0.1697	0.1680	0.1701	0.1677	0.1681	.1687	.0011
CANMET (AA)	0.168	0.166	0.165	0.165	0.167	.1662	.0013

ESTIMATION DES VALEURS CONSENSUELLES
ET DES LIMITES DE CONFIANCE À 95 %

Une analyse simple de la technique de variance a servi pour l'estimation des valeurs consensuelles et de la variance. Dans cette méthode, on considère que les résultats du programme de certification décrit ne constituent qu'un seul échantillonnage parmi une série universelle de résultats. Les données analytiques devaient hypothétiquement correspondre au modèle (5).

$$x_{ij} = \mu + y_i + e_{ij}$$

où x_{ij} = j^e résultat dans le groupe i,
μ = valeur consensuelle vraie,
y_i = différence entre la moyenne des résultats dans le groupe i ($\bar{x}_i.$) et μ, et
e_{ij} = différence entre x_{ij} and $\bar{x}_i$.

On suppose que y_i et e_{ij} suivent tous deux une distribution normale, avec respectivement des moyennes de zéro et des variances de ω^2 et σ^2. La signification de ω^2 est déterminée par comparaison du rapport des carrés moyens intergroupes aux carrés moyens intra-groupe, avec la statistique F et le niveau de confiance à 95 %, ainsi qu'avec les degrés de liberté appropriés.

L'estimation de la valeur consensuelle du modèle hypothétique se fait grâce à la moyenne générale $\bar{x}..$, comme suit:

$$\bar{x}.. = \sum_{i}^{k} \sum_{j}^{n_i} x_{ij} \Big/ \sum_{i}^{k} n_i$$

où n_i = nombre de résultats dans le groupe i; et
k = nombres de groupes.

L'estimation de la valeur de σ^2 se fait par s_1^2 obtenu comme suit:

$$s_1^2 = \sum_i^k \sum_j^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_{i\cdot})^2 \Big/ \sum_i^k n_i - k.$$

L'estimation de ω^2 se fait ainsi:

$$\omega^2 = (s_2^2 - s_1^2) \Big/ \frac{1}{k-1} \left(\sum_i^k n_i - \sum_i^k n_i^2 / \sum_i^k n_i \right)$$

où

$$s_2^2 = \sum_i^k n_i (\bar{x}_{i\cdot} - \bar{x}_{\cdot\cdot})^2 \Big/ k-1.$$

La variance de la moyenne générale est donnée par:

$$V[\bar{x}_{\cdot\cdot}] = \left(\sum_i^k n_i^2 / (\sum_i^k n_i)^2 \right) \omega^2 + \left(1/\sum_i^k n_i \right) \sigma^2$$

et les limites de confiance à 95 % pour $\bar{x}_{\cdot\cdot}$ sont données par:

$$\bar{x}_{\cdot\cdot} \pm t_{0,975,\,(k-1)} \sqrt{V[\bar{x}_{\cdot\cdot}]}.$$

Les résultats des tests pour l'homogénéité de KC-1a sont inclus. Mais, pour éviter d'attribuer une pondération excessive à la contribution par le zinc et l'argent, seulement cinq résultats pour chacun d'eux furent choisis au hasard parmi les 45 provenant de l'évaluation de l'homogénéité du KC-1a.

Il faut souligner que des limites de confiance à 95 % signifient que si un programme de certification était effectué 100 fois, la moyenne générale pour 95 se situerait dans les limites prescrites.

L'écart type moyen intra-groupe, σ_A, est une mesure de la précision moyenne intra-bouteille, obtenue par les méthodes analytiques employées. On peut donc supposer qu'un laboratoire utilisant une méthode de reproductibilité moyenne, ou meilleure, obtienne des résultats individuels pour un élément certifié donné, avec une précision qui soit au moins comparable à celle de la valeur proposée pour σ_A.

CRITÈRE POUR LA CERTIFICATION

Le rapport de l'écart type inter-laboratoires à l'écart type intra-laboratoire, σ_B/σ_A, où

$$\sigma_B = \sqrt{\left[\sum_i^k \left(\bar{x}_{i\cdot} - (\sum_i^k \bar{x}_{i\cdot})/k \right) \right]^2 \Big/ k-1}$$

représente une mesure de la qualité des données de certification pour les matériaux de référence du PCMR (6). La limite supérieure acceptable pour σ_B/σ_A est de 3 pour tous les éléments, excepté l'uranium, dans le cas duquel une limite supérieure de 2 est plus réaliste.

Le critère pour la certification d'un élément dans un matériau de référence est RP, le pourcentage de groupes de résultats qui doivent être rejetés pour l'obtention d'une valeur σ_B/σ_A égale ou inférieure à la limite supérieure acceptable. RP ne doit pas dépasser 15 %.

Le tableau 7 présente les valeurs de σ_B/σ_A et de RP pour KC-1a.

Tableau 7 - Valeurs de σ_B/σ_A et de RP pour KC-1a

Élément	σ_B/σ_A	RP	S_{rc}	S_{Lc}
Zn	2,94	4,3	0,24	0,29
Pb	2,65	8,7	0,025	0,064
Cu	3,00	37,5	0,0075	0,034
Sn	2,74	25,0	0,016	0,038
Ag	2,84	12,0	0,0020	0,0057

DISCUSSION

Le tableau 5 est un résumé de la classification méthodologique des résultats analytiques acceptables, où une distinction nette est faite entre les divers types de méthodes dans les étapes de décomposition, séparations et analyse. Quel

que soit l'élément, on n'a jamais cherché à déceler une différence statistique significative entre les moyennes générales des méthodes les plus couramment utilisées, parce qu'il n'y en avait généralement pas un nombre suffisant pour garantir le résultat du test.

Les valeurs RP pour le cuivre et l'étain montrent que les valeurs moyennes de ces éléments ne peuvent être certifiées. Le PCMR a cependant suffisamment confiance en ces valeurs pour leur accorder un statut de valeur recommandée. On pense que si la qualité des résultats du programme inter-laboratoires avait été meilleure, l'incertitude au niveau des valeurs moyennes aurait été plus faible; mais, il n'y aurait probablement pas eu de changement important dans les valeurs moyennes elles-mêmes, pour les raisons qui suivent.

Steger et Bowman ont récemment proposé une nouvelle méthode pour la caractérisation de consensus entre laboratoires participant aux programmes inter-laboratoires (7). Par cette technique, des intervalles de concentration de $10\sigma_A$ sont obtenus, et on compte le nombre de laboratoires dont la moyenne se situe dans chaque intervalle. L'intervalle couvrant le plus grand nombre de laboratoires, doit alors permettre de déterminer l'ensemble de laboratoires donnant un consensus maximum. La valeur moyenne et les paramètres statistiques associés pour ces laboratoires sont alors acceptés comme constituant la meilleure estimation de ces quantités. Cette méthode de caractérisation d'ensembles de consensus a été appliquée à des programmes inter-laboratoires, pour lesquels les résultats étaient loin d'être idéaux, autrement dit où le consensus était médiocre ou la distribution irrégulière. Lorsqu'elle est appliquée à des résultats de programme inter-laboratoires qui accusent une distribution normale, la méthode devrait permettre d'obtenir des paramètres statistiques de valeur pratiquement comparable à celle déterminée par analyse de la variance de tous les résultats. La comparaison des tableau 4 et 8 montre que cela est effectivement le cas pour tous les cinq éléments présents dans KC-1a. On peut donc conclure que les valeurs moyennes pour les éléments constituent de très bonnes estimations des valeurs réelles. Dans le cas du cuivre et de l'étain, l'addition d'un plus grand nombre de valeurs pourrait réduire l'incertitude quant à la valeur moyenne, et permettre de certifier ces éléments, mais il est peu probable que cela modifie sensiblement les valeurs moyennes obtenues. L'expérience antérieure du PCMR avec le sodium et le potassium dans le minerai de fer SCH-1 illustre bien ce fait (8).

Tableau 8 - Valeurs moyennes après caractérisation du consensus

Élément	Intervalle poids %	Nombre de groupes de résultats	Valeur moyenne poids %	95% CL
Zn	34,06 - 35,62	20	34,65	0,14
Pb	2,11 - 2,35	21	2,23	0,03
Cu	0,594 - 0,656	16	0,630	0,009
Sn	0,561 - 0,670	16	0,61	0,02
Ag	0,155 - 0,173	21	0,166	0,002

Les figures 1a à 1e présentent les histogrammes pour les cinq éléments présents dans KC-1a et montrent qu'il existe un bon consensus dans les programmes inter-laboratoires examinés précédemment.

Le laboratoire 10 a effectué une quintuple analyse du KC-1a pour le cadmium et le résultat n'est donné ici qu'à titre indicatif.

Valeur moyenne	0,742% Cd
Écart type	0,0045% Cd
Nombre de résultats	5

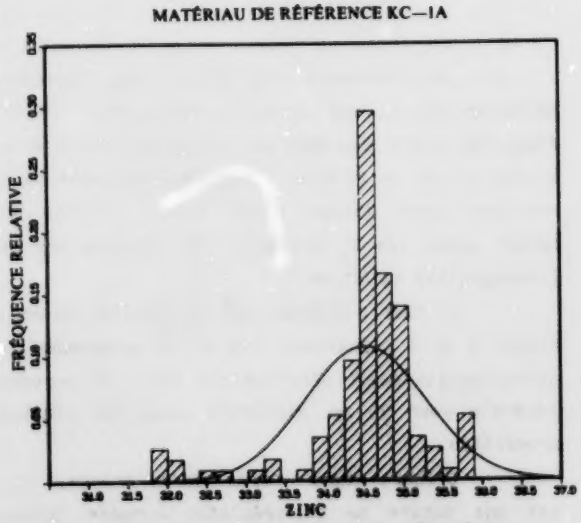

Fig. 1a - Histogramme pour le zinc

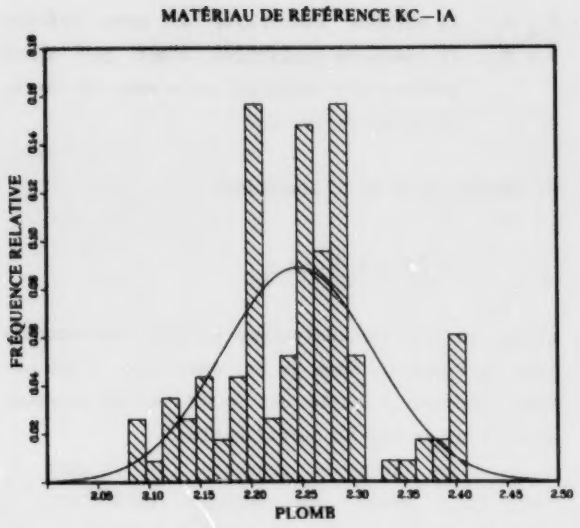

Fig. 1b - Histogramme pour le plomb

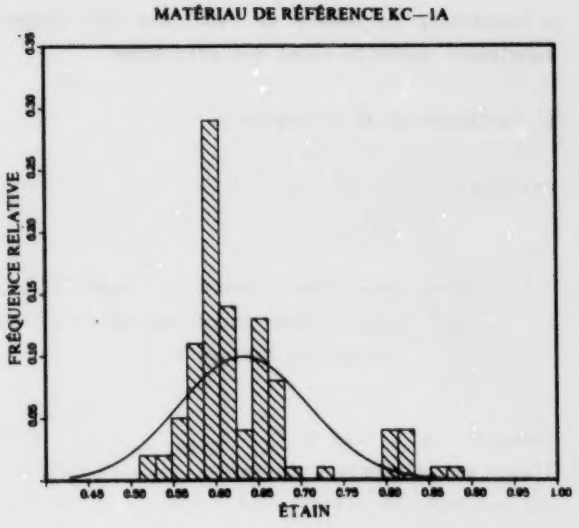

Fig. 1d - Histogramme pour l'étain

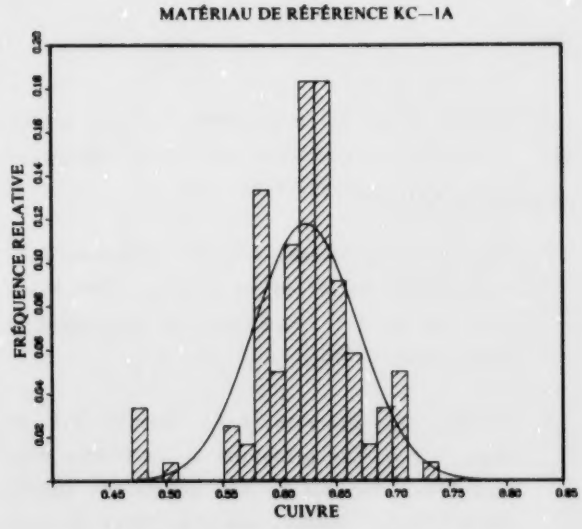

Fig. 1c - Histogramme pour le cuivre

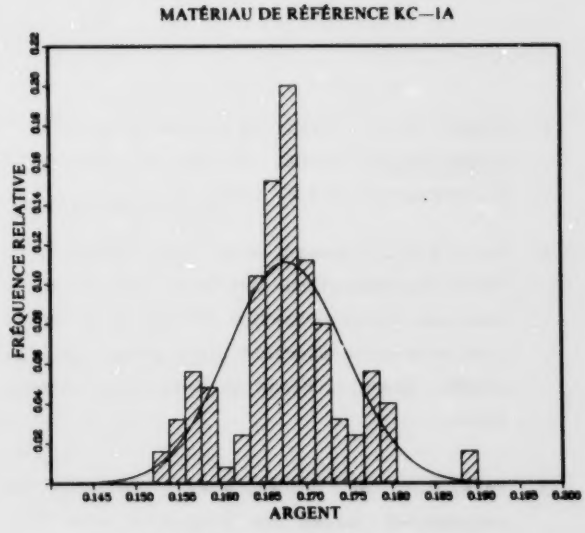

Fig. 1e - Histogramme pour l'argent

MÉTHODE DE VÉRIFICATION D'UNE MÉTHODE ANALYTIQUE POUR KC-1a (9)

Effectuer n analyses (à l'aide de sous-échantillons distincts) avec la méthode à l'essai. On propose n = 10 pour un travail ponctuel. Dans le cas d'une vérification, à intervalles réguliers, de la précision d'une méthode analytique, n = 2 dans chaque intervalle est suffisant; mais, le nombre total d'analyses doit être supérieur à 10.

Calculer les statistiques suivantes

$$\bar{X} = \sum_{i=1}^{n} X_i/n \quad \text{- moyenne}$$

$$S_W = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{X})^2 \Big/ n-1} \quad \text{- estimation de l'écart type intra-laboratoire, c'est-à-dire précision de la méthode}$$

n représente le nombre de résultats analytiques subsistant après le rejet des aberrances.

a) Vérification de la précision

Calculer:

$$F = \frac{(S_w)^2}{(S_{rc})^2}$$ dont les valeurs S_{rc} pour KC-1a, écarts types intra-laboratoire, sont données au tableau 7.

Comparer F à l'aide de $F_o = F_{0,95,\ n-1,\ DF_c}$, avec l'aide de n'importe quel manuel de statistiques. Si le degré de liberté DF_c n'est pas indiqué dans le certificat, prendre $DF_c = 60$.

$F \leq F_o$: la méthode analytique est assez précise

$F > F_o$: la méthode analytique n'est pas aussi précise que celle utilisée pour la certification de RM

b) Vérification de l'exactitude

$$\text{Si } \left| \bar{X} - A_c \right| \leq 2\, S_{Lc}$$

alors, la méthode analytique possède une exactitude suffisante. Dans le cas contraire, l'exactitude équivaut à celle des laboratoires acceptés dans le programme de certification.

Le tableau 4 présente les valeurs A_c pour KC-1a comme une "moyenne générale"; le tableau 7 donne les valeurs S_{Lc}, qui sont les écarts types inter-laboratoires.

RÉFÉRENCES

1. Steger, H.F. "Certified reference materials" CANMET Report 80-60E. CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada, 1980.

2. Faye, G.H., Bowman, W.S. et Sutarno, R. "Zinc-lead-tin-silver ore KC-1: the preparation and characterization for use as a certified reference material" Mines Branch TB 193. CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada, 1974.

3. Faye, G.H. et Bowman, W.S. "Revision of recommended values for reference ores MP-1 and KC-1" CANMET Report 78-2. CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada, 1978.

4. Petruk, W. et Owens, D.R. "Mineralogical investigation of a zinc-copper-silver-lead ore from the north zone of the Texas Gulf Sulphur deposit in Kidd Township near Timmins, Ontario" Mines Branch Investigation Report IR 65-105. Énergie, Mines et Ressources Canada, 1965.

5. Brownlee, K.A. Statistical Theory and Methodology in Science and Engineering. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1960.

6. Steger, H.F. "A re-assessment of the criterion for certifiability in CCRMP." Geostandards Newsletter VI:17-23, 1982.

7. Steger, H.F., Bowman, W.S. et McKeague, J.A. "Additional certified values for CCRMP soils SO-1 to SO-4." Submitted to Geostandards Newsletter, 1984.

8. Sutarno, R., Charette, D.J., Bowman, W.S. et Faye, G.H. "Certification of reference iron ore SCH-1 for sodium and potassium" CANMET Report 78-5. CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada, 1978.

9. Sutarno, R. et Steger, H.F. "The use of certified reference materials in the verification of analytical data and methods." Submitted to Talanta, 1984.

ANNEXE A

CONFIRMATION DE L'HOMOGÉNÉITÉ

CONFIRMATION DE L'HOMOGÉNÉITÉ

L'homogénéité de KC-1a a été évaluée par Bondar-Clegg & Company Limited, Ottawa (Ontario) (Contrat MAS 035Q.23440-3-9165), qui a analysé en triple 15 bouteilles choisies parmi un stock de 686, pour le zinc et l'argent. Ce stock fut divisé en 14 lots de 46 bouteilles, auxquels s'ajoutait un 15^{e} lot de 52 bouteilles. Le numéro de code de la première fut choisi au hasard dans le premier lot. Les numéros de code des bouteilles restantes sélectionnées s'obtenaient par le numéro de code de la bouteille précédente auquel on ajoutait 46. Les tableaux A9 et A10 présentent les résultats.

Une analyse simple de la technique de variance servit à évaluer l'homogénéité (5). Ainsi, le rapport du carré moyen inter-bouteilles au carré moyen intra-bouteille est comparé avec la statistique F au niveau de probabilité de 95 %. Pour le zinc comme pour l'argent , des cas d'inhomogénéité de bouteille-à-bouteille furent décelés.

La détection d'une inhomogénéité significative du point de vue statistique dans KC-1a, en ce qui concerne le zinc et l'argent, ne veut pas nécessairement dire que cette inhomogénéité est également significative du point de vue physique; des difficultés expérimentales pourraient entraîner des résultats erronés. De plus, une inhomogénéité décelable, statistique et (ou) physique, ne disqualifie pas pour l'application projetée un matériau de référence candidat, à condition que l'importance de l'inhomogénéité soit acceptable comparativement aux données inter-laboratoires dans le cas de l'élément ou des éléments en question. L'écart type inter-bouteilles pour le KC-1a, obtenu par calcul, se chiffrait respectivement à 0.035 et 0.0023 % pour le zinc et l'argent. Ces valeurs sont acceptables si on les compare à la différence inter-laboratoires, calculée à partir des résultats du programme inter-laboratoires. Ceux-ci étaient respectivement de 0.289 et de 0.0057 % pour le zinc et l'argent, ce qui montre que le KC-1a est suffisamment homogène pour pouvoir être utilisé comme matériau de référence.

Tableau A9 - Confirmation de l'homogénéité de KC-1a pour le zinc

Bouteille	Poids % Zn			
n°	Individuel			Moyenne
12	34,51	34,56	34,59	34,553
58	34,57	34,55	34,52	34,547
106	34,59	34,56	34,57	34,573
150	34,56	34,56	34,48	34,533
196	34,49	34,53	34,54	34,520
242	34,51	34,54	34,55	34,533
288	34,46	34,50	34,52	34,493
334	34,52	34,48	34,51	34,503
380	34,50	34,49	34,51	34,500
426	34,48	34,50	34,47	34,483
472	34,48	34,48	34,46	34,473
518	34,45	34,47	34,46	34,460
564	34,57	34,55	34,57	34,563
610	34,56	34,58	34,54	34,560
656	34,54	34,53	34,54	34,537
			Moyenne générale:	34,522

Analyse de la table de variance

Source de variation	Degrés de liberté	Somme de carrés	Carrés moyens
Inter groupes	14	$5,164 \times 10^{-2}$	$3,689 \times 10^{-3}$
Intra groupe	30	$1,653 \times 10^{-2}$	$5,511 \times 10^{-4}$
Total	44	$6,818 \times 10^{-2}$	

Statistique F calculée = 6,694

F,95(14,30) = 2,037

L'hypothèse nulle d'absence de différence entre les bouteilles est rejetée pour le zinc

Tableau A10 - Confirmation de l'homogénéité de KC-1a pour l'argent

Bouteille n°	Poids % Ag Individuel			Moyenne
12	0,162	0,162	0,161	0,1617
58	0,158	0,157	0,158	0,1577
106	0,157	0,157	0,156	0,1567
150	0,153	0,153	0,155	0,1537
196	0,153	0,160	0,154	0,1557
242	0,153	0,153	0,153	0,1530
288	0,152	0,154	0,152	0,1527
334	0,158	0,157	0,162	0,1590
380	0,156	0,157	0,157	0,1567
426	0,156	0,157	0,157	0,1567
472	0,156	0,156	0,154	0,1553
518	0,155	0,154	0,154	0,1543
564	0,155	0,154	0,155	0,1547
610	0,156	0,156	0,156	0,1563
656	0,157	0,156	0,156	0,1560
			Moyenne générale:	0,1560

Analyse de la table de variance

Source de variation	Degrés de liberté	Somme de carrés	Carrés moyens
Inter groupes	14	$2,280 \times 10^{-4}$	$1,629 \times 10^{-5}$
Intra groupe	30	$5,600 \times 10^{-5}$	$1,867 \times 10^{-6}$
Total	44	$2,840 \times 10^{-4}$	

Statistique F calculée = 8,724

F,95(14,30) = 2,037

L'hypothèse nulle d'absence de différence entre les bouteilles est rejetée pour l'argent

ANNEXE B

LABORATOIRES PARTICIPANTS

LABORATOIRES PARTICIPANTS

Assayers (Ontario) Ltd.
Toronto (Ontario)
J. van Engelen

Atlantic Analytical Services Ltd.
Saint-Jean (Nouveau-Brunswick)
W. Wilson

Bondar-Clegg and Company Ltd.
North Vancouver (Colombie-Britannique)
R.K. Rogers

Bondar-Clegg and Company Ltd.
Ottawa (Ontario)
P. Haulena

CANMET, Laboratoires des sciences minérales
Énergie, Mines et Ressources Canada
Ottawa (Ontario)

CANTEST Ltd.
Vancouver (Colombie-Britannique)
R.S. Jornitz

Chemex Labs Alberta Ltd.
Calgary (Alberta)
R.B. Pang

Chemex Labs Ltd.
North Vancouver (Colombie-Britannique)
B.L. Twaites

Falconbridge Nickel Mines Ltd.
Metallurgical Laboratories
Thornhill (Ontario)
J.R. Johnston

Hudson Bay Mining and Smelting Company Ltd.
Flin Flon (Manitoba)
D. Allen

Kamloops Research and Assay Laboratory Ltd.
Kamloops (Colombie-Britannique)
D. Blundell

Kidd Creek Mines Ltd.
Timmins (Ontario)
J.M. Labreque

Lakefield Research of Canada Ltd.
Lakefield (Ontario)
D.M. Wyslouzil

Metriclab (1980) Inc.
Sainte-Marthe-sur-le-lac (Québec)
H. Blais

MINTEK
Randburg, Afrique du Sud
E.J. Ring

Centre de recherche Noranda
Pointe Claire (Québec)
J.D. Kerbyson

Ontario Ministry of Natural Resources
Geoscience Laboratories
Toronto (Ontario)
C. Riddle

Technical Services Laboratories
Mississauga (Ontario)
A.H. Debnam

X-ray Assay Laboratories Ltd.
Don-Mills (Ontario)
E.J. Brooker